

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-162722

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int.Cl.

B32B 25/08

(21)Application number : 11-348874 (71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD

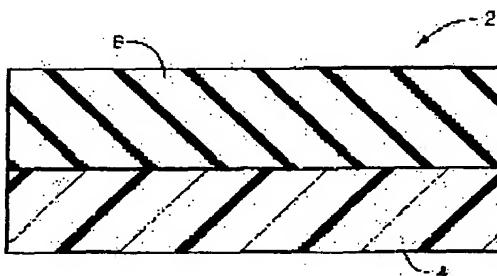
(22)Date of filing : 08.12.1999 (72)Inventor : SUZUKI JIYUNICHIROU
SHINOHARA KOJI
ITO HIROAKI
TAGUCHI TAKEHIKO

(54) POLYAMIDE/RUBBER COMPOSITE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyamide/rubber composite wherein a polyamide layer and a rubber layer are strongly and integrally bonded without interposing an adhesive between both layers.

SOLUTION: A polyamide/rubber composite 2 is constituted of a polyamide layer 4 comprising a polyamide composition containing a maleic anhydride modified rubber and a rubber layer 6 which is formed by directly applying a rubber composition, which contains a diene type uncrosslinked rubber component, a phenol resin and sulfur or an uncrosslinked rubber component with an iodine value of 36 or less, double bond-containing silane or liquid modified polybutadiene and organic peroxide, to the polyamide layer 4 to vulcanize the rubber composition layer to bond the same to the polyamide layer 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-162722

(P2001-162722A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl.⁷

B 3 2 B 25/08

識別記号

F I

B 3 2 B 25/08

テマコード* (参考)

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-348874

(22) 出願日 平成11年12月8日 (1999.12.8)

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市東三丁目1番地

(72) 発明者 鈴木 淳一郎

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 篠原 幸司

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 100078190

弁理士 中島 三千雄 (外2名)

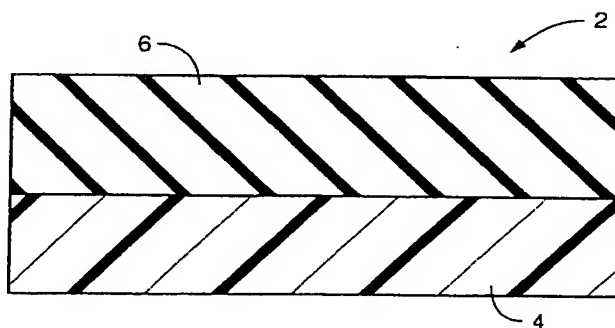
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド・ゴム複合体

(57) 【要約】

【課題】 ポリアミド層とゴム層とが、接着剤を介することなく、強固に一体的に接合されてなるポリアミド・ゴム複合体を提供すること。

【解決手段】 無水マレイン酸変性ゴムを含有するポリアミド組成物からなるポリアミド層4と、■ジエン系未架橋ゴム成分とフェノール樹脂と硫黄を含有するゴム組成物又は■ヨウ素価36以下の未架橋ゴム成分と二重結合含有シラン若しくは液状変性ポリブタジエンと有機過酸化物を含有するゴム組成物を用いて、前記ポリアミド層4上に直接に加硫接着することにより形成されたゴム層6とにて、ポリアミド・ゴム複合体2を構成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 無水マレイン酸変性ゴムを含有するポリアミド組成物からなるポリアミド層と、■ジエン系未架橋ゴム成分とフェノール樹脂と硫黄を含有するゴム組成物又は■ヨウ素価36以下の未架橋ゴム成分と二重結合含有シラン若しくは液状変性ポリブタジエンと有機過酸化物を含有するゴム組成物を用いて、前記ポリアミド層上に直接に加硫接着することにより、形成されたゴム層とを有するポリアミド・ゴム複合体。

【請求項2】 前記ポリアミド組成物が、前記無水マレイン酸変性ゴムを1～50重量%の割合で含有している請求項1に記載のポリアミド・ゴム複合体。

【請求項3】 前記フェノール樹脂が、前記ジエン系未架橋ゴム成分の100重量部に対して1～20重量部の割合において用いられる請求項1又は請求項2に記載のポリアミド・ゴム複合体。

【請求項4】 前記ジエン系未架橋ゴム成分とフェノール樹脂と硫黄を含有するゴム組成物が、更にメチレン供与体を含有している請求項1乃至請求項3の何れかに記載のポリアミド・ゴム複合体。

【請求項5】 前記二重結合含有シランが、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン及び3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシランからなる群より選ばれたシラン化合物である請求項1又は請求項2に記載のポリアミド・ゴム複合体。

【請求項6】 前記二重結合含有シランが、前記ヨウ素価36以下の未架橋ゴム成分の100重量部に対して2～10重量部の割合において用いられる請求項1、請求項2又は請求項5に記載のポリアミド・ゴム複合体。

【請求項7】 前記液状変性ポリブタジエンが、エポキシ変性ポリブタジエン、エポキシ樹脂変性ポリブタジエン、アクリル酸変性ポリブタジエン、メタクリル酸変性ポリブタジエン、マレイン酸変性ポリブタジエン、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、及びウレタン変性ポリブタジエンからなる群より選ばれた液状ポリマーである請求項1又は請求項2に記載のポリアミド・ゴム複合体。

【請求項8】 前記液状変性ポリブタジエンが、前記ヨウ素価36以下の未架橋ゴム成分の100重量部に対して1～40重量部の割合において用いられる請求項1、請求項2又は請求項7に記載のポリアミド・ゴム複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、ポリアミド・ゴム複合体に係り、特に、ポリアミド・ゴム複合体を構成するポリアミド層とゴム層とを、それらの間に接着剤を介在せしめることなく、強固に一体的に接合することの出来る技術に

関するものである。

【0002】

【背景技術】従来から、所定の樹脂とゴムとが一体的に接合せしめられてなる樹脂・ゴム複合体は、各種の分野において、広く用いられてきており、例えば、管状の樹脂とゴムとが互いに積層形成されてなる樹脂・ゴム複合ホースや、樹脂ホースとゴムジョイント、或いはゴムホースと樹脂コネクタとの一体複合製品の他、近年、軽量化や低コスト化を有利に図り得る防振ゴムとして注目されてきている、これまでの金属製支持部材の代わりに樹脂製支持部材をゴムに取り付けてなる樹脂・ゴム複合型の防振ゴム等が、それである。また、最近では、携帯電話といった防水性の要求される電化製品等において、互いに組み付けられた複数の樹脂部材間をゴム部材にてシールせしめてなる筐体部分としても、かかる樹脂・ゴム複合体が使用されている。

【0003】ところで、そのような樹脂・ゴム複合体を製造するに際しては、一般に、先ず、所定の樹脂を用いて、所望の形状の樹脂層を形成し、次いで、その得られた樹脂層の所定表面に適当な接着剤を塗布せしめた後、かかる接着剤塗布面上に、複合体のゴム層を与える未加硫(未架橋)のゴム組成物を成形せしめ、更にそれを加硫接着せしめる手法や、予め未加硫ゴム組成物の加硫成形により形成されたゴム層の所定表面に、接着剤を塗布せしめた後、その塗布面上において、所定の樹脂を成形せしめて複合体の樹脂層を形成すると同時に、それをゴム層に接着せしめる手法が、樹脂層とゴム層とを充分な接合力乃至は接着力をもって相互に接合せしめることが出来るという理由から、従来より広く用いられてきている。

【0004】しかしながら、このような樹脂・ゴム複合体の形成手法では、通常、前記接着剤として、有機溶剤型のものが用いられることとなるところから、かかる接着剤から生じる有機溶剤のガスによって、作業環境が著しく悪化し、それにより、作業者の安全性が大きく損なわれることとなったり、また、そのような接着剤を樹脂層の表面上において均一に塗布するには、接着剤の調製に際して、溶剤中における接着成分濃度について細心の注意を払うと共に、塗布工程において、その作業時間や作業環境温度等の作業条件を厳しく管理する必要がある。

布に係る一連の作業が極めて面倒なものとなり、従って、生産性の低下を招来するといった問題があった。

【0005】このため、そのような問題に対処するべく、接着剤を使用することなく、樹脂層とゴム層とを良好に接合せしめる各種の手法が、これまでに、明らかにされてきている。

【0006】例えば、欧州特許第344427号明細書においては、脂肪族のポリアミドを30重量%以上の割

合において含む熱可塑性樹脂と、カルボキシル基を含有するゴム成分に、加硫剤としての過酸化物を所定量において配合せしめてなるゴム組成物とを、加硫接着により互いに接合せしめる手法が提案されている。また、特開平7-11013号公報においては、ポリアミドを30重量%以上の割合において含有する樹脂を用いて、樹脂層を形成する一方、各種ゴム成分に対して、二重結合含有シランと、過酸化物加硫剤とを配合せしめてなるゴム組成物（ゴムコンパウンド）を、先で得られた樹脂層に圧着せしめ、そして加硫接着せしめることにより、ポリアミド・ゴム複合体を形成する技術が明らかにされている。更に、特開平11-207875号公報には、樹脂・ゴム複合型防振ゴムの製造方法として、表面をアルカリ処理せしめたポリアミド上において、特定の未架橋ゴム成分、二重結合含有シラン及び有機過酸化物を含有するゴム組成物を加硫成形せしめることにより、目的とする防振ゴム（樹脂・ゴム複合体）を形成する手法が開示されている。

【0007】しかしながら、本発明者らが検討したところ、上記の明細書や公報に記載の手法に従って形成される各種複合体にあつては、その何れも、ある程度の接合力を実現することは出来るものの、それは、実用上において、未だ充分であるとは言いがたいものであり、依然として、改善の余地を残しているという知見を得たのである。

【0008】

【解決課題】かかる状況下、本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、所定のポリアミドに対して、無水マレイン酸にて変性した各種ゴム材料を配合せしめてなる組成物を用いてポリアミド層を形成すると共に、ゴム組成物として、天然ゴムや、ブタジエン等の如きジオレフィンモノマーの重合又はジオレフィンモノマーと他のモノマーとの共重合により得られる合成ゴムといった、ジエン系原料ゴムに、フェノール樹脂と硫黄とを共に配合せしめてなる組成物、或いは、二重結合の少ない原料ゴムに対して、オレフィン二重結合を含有するシラン化合物（二重結合含有シラン）若しくは液状変性ポリブタジエンと有機過酸化物を組み合わせて配合せしめてなる組成物のうちの何れか一方を用いて、先に得られたポリアミド層に対して直接に加硫接着せしめ、以てゴム層を形成することにより得られるポリアミド・ゴム複合体にあつては、それらポリアミド層とゴム層とが、高い接合力をもって互いに固着され得たものとなることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0009】ここにおいて、本発明は、上述せる如き知見に基づいて完成されたものであつて、その解決課題とするところは、ポリアミド層とゴム層とが、接着剤を介することなく、強固に一体的に接合されてなるポリアミド・ゴム複合体を提供することにある。

【0010】

【解決手段】そして、本発明にあつては、かかる課題を解決するために、無水マレイン酸変性ゴムを含有するポリアミド組成物からなるポリアミド層と、ジエン系未架橋ゴム成分とフェノール樹脂と硫黄を含有するゴム組成物又はヨウ素価36以下の未架橋ゴム成分と二重結合含有シラン若しくは液状変性ポリブタジエンと有機過酸化物を含有するゴム組成物を用いて、前記ポリアミド層上に直接に加硫接着することにより、形成されたゴム層とを有するポリアミド・ゴム複合体を、その要旨とするものである。

【0011】すなわち、この本発明に従うポリアミド・ゴム複合体にあつては、それを構成するポリアミド層が、無水マレイン酸変性ゴムを含有するポリアミド組成物にて形成される一方、かかるポリアミド層に直接に加硫接着されてなるゴム層が、前述せる如き乃至はに従うゴム組成物から形成されているという大きな特徴によって、それらポリアミド層とゴム層とが、その各層間において、複合体製造時の作業環境の悪化や生産性の低下等の要因となる接着剤を何等介在せしめることなく、実用上有利な程度の接合力をもって強固に相互固着され得たものとなっているのであり、従って、このような優れた接合性を発揮し得る本発明のポリアミド・ゴム複合体にあつては、防振ゴムやホース、電化製品用の筐体等の各種の分野において有利に用いられ得るのである。

【0012】なお、かくの如き本発明に従うポリアミド・ゴム複合体における好ましい態様によれば、前記ポリアミド層を与える前記ポリアミド組成物は、前記無水マレイン酸変性ゴムを1～50重量%の割合で含有するものであることが望ましく、また、前記のゴム組成物を構成する前記フェノール樹脂としては、前記ジエン系未架橋ゴム成分の100重量部に対して1～20重量部の割合において、有利に用いられることとなる。また、本発明の他の好ましい態様によれば、前記に係るゴム組成物に含まれる前記二重結合含有シランは、有利には、前記ヨウ素価36以下の未架橋ゴム成分の100重量部に対して2～10重量部の割合において用いられる一方、前記ゴム組成物において、前記液状変性ポリブタジエンとしては、前記ヨウ素価36以下の未架橋ゴム成分の100重量部に対して1～40重量部の割合において用いられることが、望ましい。これらの各態様の採用によって、かくの如きポリアミド組成物乃至はゴム組成物にて形成されるポリアミド層若しくはゴム層において、所期の物性が十分に確保され得ると共に、そのようなポリアミド層とゴム層との接合界面において、上述せる如き優れた接合性が、より一層効果的に発現され得る等の利点を享受することが出来る。

【0013】また、本発明のポリアミド・ゴム複合体における別の好ましい態様の一つによれば、前記のゴム組成物、要するに、前記ジエン系未架橋ゴム成分とフェノール樹脂と硫黄を含有するゴム組成物としては、更に

10

20

30

40

50

メチレン供与体を含有するものが有利に採用されるのである。

【0014】さらに、本発明に従うポリアミド・ゴム複合体の望ましい態様の更に別の一つによれば、前記二重結合含有シランは、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン及び3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシランからなる群より選ばれたシラン化合物であることが、好ましく、そしてまた、本発明の他の望ましい態様の一つによれば、前記液状変性ポリブタジエンとしては、エポキシ変性ポリブタジエン、エポキシ樹脂変性ポリブタジエン、アクリル酸変性ポリブタジエン、メタクリル酸変性ポリブタジエン、マレイン酸変性ポリブタジエン、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、及びウレタン変性ポリブタジエンからなる群より選ばれた液状ポリマーが有利に用いられるのである。

【0015】

【発明の実施の形態】ところで、図1には、上述の如き本発明に従うポリアミド・ゴム複合体の基本的な構成が示されている。かかる図1において、ポリアミド・ゴム複合体2は、ポリアミド層4とゴム層6とが一体的に接合された積層構造をもって構成されているのであるが、本発明にあっては、そのポリアミド層4及びゴム層6が、それぞれ、特定のポリアミド組成物及びゴム組成物を用いて形成されていると共に、ゴム層6が加硫接着によりポリアミド層4に接合され、以てそれら各層4、6が一体化されているところに、格別顕著な特徴を有しているのである。

【0016】すなわち、本発明のポリアミド・ゴム複合体2にあっては、それを構成するポリアミド層4が、無水マレイン酸変性ゴムを含有せしめたポリアミド組成物にて形成される一方、ゴム層6が、■ベース成分としてのジエン系未架橋ゴム成分に加えて、必須の2種類の成分、具体的には、硫黄とフェノール樹脂とを含有するゴム組成物、若しくは■ベース成分たる36以下のヨウ素価を有する未架橋ゴム成分と共に、有機過酸化物と二重結合含有シラン又は液状変性ポリブタジエンとを必須の成分として含有するゴム組成物のうちの何れか一方を用いて、前記せる如きポリアミド層4上に直接に加硫接着

ポリアミド層4とゴム層6とが一体的に接合されたものとなっているのであるが、そのようなポリアミド層4とゴム層6との接合界面においては、接着剤を何等使用していないにも拘らず、高い接合性が良好に確保され得ることとなったのである。

【0017】従って、このような優れた接合性を有するポリアミド・ゴム複合体2にあっては、その形状が適宜に設定されることにより、例えば、樹脂・ゴム複合型防振ゴムや樹脂・ゴム複合ホース、樹脂ホースとゴムジョ

イント、若しくはゴムホースと樹脂コネクタとの一体複合製品の他、携帯電話の如き電化製品等に用いられる防水性を備えた筐体部分等として、有利に用いられ得るのである。

【0018】ここにおいて、かくの如き本発明に従うポリアミド・ゴム複合体2の構成層の一つたるポリアミド層4は、無水マレイン酸変性ゴムを含有するポリアミド組成物を用いて、射出成形、押出成形等の通常の樹脂成形手法により、所望の形状をもって形成されるものであるが、そこにおいて、かかるポリアミド層4を与えるポリアミド組成物中に添加、含有される無水マレイン酸変性ゴムとしては、マレイン酸の無水物を用いて、そのグラフト重合により変性せしめてなる各種のゴム材料の中から、適切なものが選定されて、単独で或いはその複数が組み合わされて用いられることとなる。なお、そのような無水マレイン酸変性ゴムを与える原料たるゴム材料としては、無水マレイン酸にて変性可能な公知の各種のものの何れもが有利に採用され得ることは、言うまでもないところである。

【0019】また、本発明において、そのような無水マレイン酸変性ゴムの使用量としては、ポリアミド・ゴム複合体2において充分な接合性が発揮され得るように、かかる変性ゴムの種類等を考慮して、適宜に設定されるものであるが、一般に、無水マレイン酸変性ゴムは、ポリアミド組成物の全量の1〜50重量%の割合となるように用いられることとなる。けだし、かかる使用量が少なくなり過ぎると、そのようなポリアミド組成物からなるポリアミド層4とゴム層6との接合性が著しく低下することとなるからであり、逆に多過ぎる使用量にあっては、ポリアミド層4における物性低下を惹起する他、ポリアミド層4の外観性を大きく阻害するようになるからである。

【0020】そして、かくの如く無水マレイン酸変性ゴムを含んでなるポリアミド組成物は、上記の無水マレイン酸変性ゴムと共に、ベース成分としての所定のポリアミドを用いて、それらを均一に配合せしめることにより、調製されるものであるが、そのようなポリアミド組成物のベース成分たるポリアミドとしては、アミド結合(—CONH—)を繰返し単位に持つ公知の各種のポリマーのうちの、適当なものの1種乃至は2種以上の混

ポリマーとしては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-又は2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1, 3-又は1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシルメタン)、m-又はp-キシリレンジアミン等の如き脂肪族、脂環族又は芳香族ジアミンと、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレ

フタル酸、イソフタル酸等の如き脂肪族、脂環族又は芳香族ジカルボン酸に代表される二塩基酸との重縮合により得られるポリマー；6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸の如きアミノカルボン酸の重縮合により得られる結晶性乃至は非結晶性ポリマー；ε-カプロラクトム、ω-ドデカラクトム等のラクタムの開環重合により得られるポリマー；共重合ポリアミド等が挙げられ、また、その具体的なものとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12や、芳香族ナイロン、非晶質ナイロン等を例示することが出来る。

【0022】また、このような本発明に従うポリアミド組成物には、上記のポリアミド及び無水マレイン酸変性ゴムの他にも、更に必要に応じて、ポリアミド以外の公知の各種樹脂材料や、従来よりポリアミドの添加剤として知られているガラス繊維等を適宜に配合することも可能であって、それにより、そのような配合物の種類に応じた各種特性を、ポリアミド層4に対して有利に付与することが出来る。

【0023】一方、本発明に係るポリアミド・ゴム複合体2において、上述の如きポリアミド組成物からなるポリアミド層4上に一体的に形成されるゴム層6は、先述するように、前記■又は■に従うゴム組成物にて与えられるものである。

【0024】ところで、かかるゴム層6を与えるゴム組成物■は、そのベース成分として、ジエン系ゴム成分の未架橋物を含むものであるが、そのようなジエン系ゴム成分として採用される原料ゴムとしては、天然ゴム(NR)の他、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等といった2個のオレフィン二重結合を有するジオレフィンモノマーの重合により、或いはそのようなジオレフィンモノマーと、それと共重合可能なモノマーとの共重合により得られる各種合成ゴム、例えば、ブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ビニルピリジン・ブタジエンゴム(PBR)、アクリレート・ブタジエンゴム(ABR)、クロロプレンゴム(CR)、ニトリル・クロロプレンゴム(NCR)、スチレン・クロロプレンゴム(SCR)、ポリイソプレンゴム(IIR)、ニトリル・イソプレンゴム(NIR)、スチレン・イソプレンゴム(SIR)、ブチルゴム(IIR)等の公知の各種のものを挙げる事が出来、通常、ポリアミド・ゴム複合体2の用途等に応じて、それらの原料ゴムの中から適当なものが選定されて、単独で或いはその複数を組み合わせて用いられることとなる。

【0025】また、このようなジエン系未架橋ゴム成分と共にゴム組成物■を構成する成分の一つたる硫黄は、一般に、かかる未架橋ゴム成分を与える原料ゴムの種類等に応じた適宜な量において用いられるものであるが、

通常、その使用量としては、ジエン系未架橋ゴム成分の100重量部に対して、0.5~10重量部程度の割合となる量が有利に採用されるのであり、これにより、ゴム層6において適度な架橋密度が実現され得て、そのようなゴム層6と前記ポリアミド層4との接合性が良好なものとなる。なお、本発明において、硫黄は、かかる量的範囲内であれば、その添加、配合方法が何等問われることはなく、例えば、ジエン系未架橋ゴム成分の加硫剤として配合される他、熱により活性硫黄を解離、放出し得るチウラムポリスルフィド類やモルホリンジスルフィド等の公知の硫黄供与剤を加硫剤として配合することにより、硫黄がゴム組成物■中に添加せしめられるように為すことも、可能である。

【0026】さらに、本発明に従うゴム組成物■の必須成分として、上記のジエン系未架橋ゴム成分及び硫黄と組み合わせる用いられるフェノール樹脂とは、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン等の如きフェノール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類とを、酸触媒下乃至はアルカリ触媒下において反応させることにより得られる樹脂、或いはそれらを変性して得られる変性樹脂を意図するものであって、その具体的なものとしては、例えば、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・フルフラール樹脂、レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂等を挙げる事が出来、それらのうちの1種乃至は複数の混合物が使用されることとなる。

【0027】なお、この種のフェノール樹脂は、ポリアミド・ゴム複合体2に求められる接合性の程度や組み合わせる未架橋ゴム成分の種類等に応じた適宜な量において用いられるものであるが、一般に、フェノール樹脂の使用量としては、前記ジエン系未架橋ゴムの100重量部に対して、1~20重量部、好適には2~10重量部の割合となる量とされる。これは、フェノール樹脂の使用量が余りにも少ない場合には、最終的に得られるポリアミド・ゴム複合体2において、接合性が大きく低下するようになるからであり、また一方、その多量の使用にあつては、ゴム層6において、その硬度が高くなり過ぎる等のゴム物性の悪化を惹起したり、また、コストアップの要因となるからである。

【0028】また、本発明においては、このような配合組成のゴム組成物■に対して、更に、従来よりメチレン供与体として知られている各種の化合物を配合せしめることが、望ましいのである。即ち、かかるメチレン供与体は、フェノール樹脂における架橋反応を促進せしめて、フェノール樹脂を硬化させる働きを奏し得るものであつて、本発明では、特に、ゴム組成物■の調製に際し、前記フェノール樹脂としてノボラック系樹脂を使用する場合において、有利に用いられることとなる。

【0029】なお、そのようなメチレン供与体としては、ヘキサメチレンテトラミン、パラホルムアルデヒ

設定される。使用する二重結合含有シラン量が余りにも少ないと、ゴム層6とポリアミド層4との接合界面における接合性が不十分なものとなるからであり、また、それが過度に多くなる場合には、ゴム層6の物性に望ましくない影響が及ぼされたり、ポリアミド・ゴム複合体2の製造コストが高騰する等の問題が生じるからである。

【0037】一方、前記液状変性ポリブタジエンとしては、従来から高分子化合物の変性方法として知られている種々の手法を用いて、液状ポリブタジエンを変性せしめてなる公知の各種のポリマーが有利に採用され得、その具体的なものとしては、エポキシ変性ポリブタジエン、エポキシ樹脂変性ポリブタジエン、アクリル酸変性ポリブタジエン、メタクリル酸変性ポリブタジエン、マレイン酸変性ポリブタジエン、無水マレイン酸変性ポリブタジエンや、ウレタン変性ポリブタジエン等の液状物の他、それらを更に変性せしめてなるもの、例えば、液状無水マレイン酸変性ポリブタジエンの半エステル化物やイミド化物、液状エポキシ変性ポリブタジエンのアミン化物等を挙げることが出来るのであり、本発明では、それらのうちの1種乃至は複数を組み合わせたものが適宜に使用されることとなる。

【0038】そして、かくの如き液状変性ポリブタジエンにあっては、本発明の目的たる高接合性の実現が有利に達成され得るように、採用される低ヨウ素価未架橋ゴム成分の種類等を加味した量において用いられることとなるが、通常、それは、低ヨウ素価未架橋ゴム成分の100重量部に対して、1〜40重量部となる割合において、好適には2〜20重量部の割合において使用される。何故ならば、液状変性ポリブタジエンの使用量が1重量部よりも少なくなる場合には、本発明の目的が有利に達成され得なくなり、また、それを40重量部を超える量において含む組成物からなるゴム層6にあっては、その物性において好ましくないものとなるからである。

【0039】なお、上述の如き配合組成とされるゴム組成物■、■には、それぞれ、前記した各種特定の成分の他にも、更に必要に応じて、公知のゴム用配合剤、例えば、加硫促進剤、加硫促進助剤、カーボンブラック等の補強剤、オイル等の軟化剤、可塑剤、老化防止剤、安定剤、難燃剤等の各種のものを、通常の量的範囲において適宜に配合せしめても、何等差し支えない。

【0040】そして、以上のようにして調製されたゴム組成物■乃至はゴム組成物■を用いて、前述の如くして先に形成されたポリアミド層4の所定の表面上に、所望の形状のゴム層6を形成し、そして加硫接着せしめることによって、目的とする本発明のポリアミド・ゴム複合体2が形成されるのであるが、そのようなゴム層6の形成、加硫接着に際しては、例えば、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形（インジェクション加硫）といったプレス加硫手法により、ゴム組成物からなる未加硫

（未架橋）のゴム層6をポリアミド層4上に形成、圧接

せしめると同時に、加硫せしめる方法の他、押出成形やカレンダー加工等により、ゴム組成物を目的とする形状に成形せしめた後、その未加硫の成形物をポリアミド層4上に重ね合わせ、更に必要に応じてプレスせしめて、未加硫のゴム層6を形成した後、かかる未加硫ゴム層6を、直接加硫、間接加硫、かん加硫等により加硫せしめる手法等が、有利に用いられるのである。なお、ゴム組成物（未加硫ゴム層6）の加硫時における温度、時間等の加硫条件としては、対象とするゴム組成物■、■の配合組成等を考慮して、適宜に設定される。

【0041】従って、このようにして得られる本発明のポリアミド・ゴム複合体2にあっては、ポリアミド層4とゴム層6とが、実用の上で充分となる接合力をもって、強固に固着され得たものとなるのであるが、そのような接合性は、ポリアミド層4とゴム層6との間の接合界面に、接着剤を何等介在せしめることなく実現され得るものであるところから、上述の如くしてポリアミド・ゴム複合体2を製造するに際しては、作業環境が悪化して、作業者の安全性が損なわれるようなことが効果的に阻止乃至は解消され得ると共に、良好な生産性も、また、有利に実現され得るといった利益を享受することが出来るのである。

【0042】なお、本発明に従うポリアミド・ゴム複合体は、図1に示される如き形状のものに限定されるものでは決してなく、その用途に応じて、それを構成するポリアミド層（4）及びゴム層（6）の形状を適宜に設定することにより、種々なる形状をもって形成され得るのであって、それ故に、かかる本発明製品にあっては、上記に例示した樹脂・ゴム複合型防振ゴムを始めとする各種樹脂・ゴム複合製品として、有利に用いられ得るのである。

【0043】

【実施例】以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0044】実施例 1

以下のようにして、ポリアミド層とゴム層とが一体的に接合されてなるNo. 1〜18のポリアミド・ゴム複合体を作製し、そして、その得られた複合体のそれぞれについて、ポリアミド層とゴム層との接合性試験を行なった。

【0045】先ず、目的とするポリアミド・ゴム複合体のポリアミド層を与えるポリアミド組成物として、下記表1〜表3に示されるように、（A）無水マレイン酸で

10

20

30

40

50

変性したエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合ゴム（無水マレイン酸変性EPDM）を含有するナイロン6（米国：Du Pont 社製 Zytel ST-811HS）、（B）無水マレイン酸変性EPDMを含有するナイロン66（米国：Du Pont 社製 Zytel ST-801HS）、又は（C）ナイロン6（宇部興産株式会社製 1013B）を準備する一方、複合体のゴム層を与えるゴム組成物を、下記表1～3に示される如き各種配合組成において、調製、準備した。なお、かかるゴム組成物の調製に際しては、未架橋ゴム成分として、ジエン系原料ゴムたる天然ゴム（NR）乃至はスチレン・ブタジエンゴム（SBR）を用いた。また、フェノール樹脂として、（a）カシュー変性フェノール樹脂（住友ベークライト株式会社製スミライトレジ PR12686）、（b）オイル変性フェノール樹脂（住友ベークライト株式会社製スミライトレジ PR13349）、又は（c）レゾルシン系フェノール樹脂（住友化学株式会社製スミカノール 620）を用いる一方、メチレン供与体としては、メラミン系樹脂（住友化学株式会社製スミカノール 507A）を使用すると共に、加硫剤として硫黄を用いた。更に、下記表中におけるCBS及びMBTSは、それぞれ、加硫促進剤としてのN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、及びベンゾチアゾリルジスルフィドを示している。

【0046】次いで、上記で準備した各種ポリアミド組成物及びゴム組成物を用いて、図2の（a）に示される如き、直径：36mmφ×厚さ：6mmの円盤形状を呈するゴム層（12）の両面全体に対して、互いに同一形状とされた一对のポリアミド層（14、14）が一体的に接合されてなる略円柱形状のポリアミド・ゴム複合体を作製した。具体的には、各ポリアミド組成物を用いて、射出成形により、所定の溝を有する略円柱形状のポリアミド層の2つを形成する一方、各ゴム組成物を用いて、円盤状の未加硫ゴム層を押出成形により形成した後、160℃×20分の加硫条件を採用して、かかる未

加硫ゴム層を、その両面において、先に得られたポリアミド層のそれぞれに加硫接着せしめることにより、目的とするポリアミド・ゴム複合体（No. 1～18）を作製した。ここで、No. 1～8に係るポリアミド・ゴム複合体は、本発明に従って形成されたものである。

【0047】そして、こうして得られたポリアミド・ゴム複合体の各々を用いて、接合性試験を行なった。この接合性試験においては、先ず、図2の（b）に示されるように、引張試験機（東洋精機株式会社製オートグラフ）に設けられた一对のチャック（16、16）に、ポリアミド・ゴム複合体におけるポリアミド層（14、14）のそれぞれを固定した後、常温下において、下側チャックを位置固定せしめつつ、上側チャックを、毎分50mmの速度において下側チャックから隔離する方向（図中、矢印方向）に変位させることにより、ポリアミド・ゴム複合体に引張力を作用せしめて、その時に要した引張力[N]を測定し、そしてその測定値の最大値（F[N]）を求めて、それより、接合力（T[MPa]）を、次式： $T=F/A$ （但し、A[mm²]は、ゴム層の一方の面におけるポリアミド層との接合面積である）に従って算出し、その結果を下記表1～表3において示した。なお、この引張操作は、ゴム層が破断する、若しくはポリアミド層とゴム層とが接合界面において剥離するまで行なった。また、下記表1～3において、前記接合力と共に併せ示した破壊状態とは、上述の如き引張操作を実施することにより生じた、「ゴム層における破断」及び「ポリアミド層とゴム層との接合界面における剥離」によるポリアミド・ゴム複合体の破壊状況のうち、「ゴム層における破断」の占める割合[%]を示すものであって、例えば、それが100%であるということは、ポリアミド層とゴム層との接合界面における剥離が何等発生しなかったものと、解することが出来る。

【0048】

〔表1〕

No.		1	2	3	4	5	6
ポリアミド組成物		A	A	A	B	A	A
ゴ ム 配 合 ハ 重 量 部 分	NR	100	100	100	100	100	100
	フェノール樹脂a	2	5	10	10	—	—
	フェノール樹脂b	—	—	—	—	10	—
	フェノール樹脂c	—	—	—	—	—	4
	硫黄	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	CBS	1	1	1	1	1	1
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
	カーボンブラック	50	50	50	50	50	50
	パラフィン系 オイル	5	5	5	5	5	5
接 合 性 試 験	接合力 [MPa]	5.4	5.3	5.2	5.3	5.3	5.2
	破壊状態 [%]	100	100	100	100	100	100

【0049】

〔表2〕

No.		7	8	9	10	11	12
ポリアミド組成物		A	A	A	B	C	C
ゴ ム 配 合 重 量 部 分	NR	100	—	100	100	100	100
	SBR	—	100	—	—	—	—
	フェノール樹脂 a	—	10	—	—	2	5
	フェノール樹脂 c	4	—	—	—	—	—
	メラミン系樹脂	3	—	—	—	—	—
	硫黄	3.5	2	3.5	3.5	3.5	3.5
	CBS	1	—	1	1	1	1
	MBTS	—	1.5	—	—	—	—
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
	カーボンブラック	50	45	50	50	50	50
	パラフィン系 オイル	5	5	5	5	5	5
接 合 性 試 験	接合力 〔MPa〕	4.9	6.0	0	0	0.2	0.3
	破壊状態 〔%〕	100	100	0	0	0	0

【0050】

〔表3〕

No.		13	14	15	16	17	18
ポリアミド組成物		C	C	C	C	C	C
ゴ ム 配 合 ハ 重 量 部 分	NR	100	100	100	100	—	100
	SBR	—	—	—	—	100	—
	フェノール樹脂a	10	—	—	—	10	—
	フェノール樹脂b	—	10	—	—	—	—
	フェノール樹脂c	—	—	4	4	—	—
	メラミン系樹脂	—	—	—	3	—	—
	硫黄	3.5	3.5	3.5	3.5	2	3.5
	CBS	1	1	1	1	—	1
	MBTS	—	—	—	—	1.5	—
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
	カーボンブラック	50	50	50	50	45	50
接 合 性 試 験	パラフィン系 オイル	5	5	5	5	5	5
	接合力 〔MPa〕	0.5	0.4	0.3	1.3	0.4	0
接 合 性 試 験	破壊状態 〔%〕	0	0	0	0	0	0

【0051】かかる表1～表3の結果からも明らかなように、本発明に従うNo. 1～8の各ポリアミド・ゴム複合体は、その何れにあっても、ポリアミド層とゴム層との間において高い接合力が実現され得て、それらポリアミド層とゴム層とが互いに非常に剥離され難いものとなっていることが、認められる。これに対して、No. 9～18に係るポリアミド・ゴム複合体にあつては、そのような本発明例のものとは異なり、ゴム層を与えるゴム組成物中において、ジエン系原料ゴム及び硫黄は配合されているものの、フェノール樹脂が配合されていなかったり、また、ポリアミド層を形成するポリアミド組成物と

40 して、無水マレイン酸変性ゴムを何等含まないものが用いられているといったところから、それらの何れも、ポリアミド層とゴム層との接合性において極めて悪いものとなっていることが分かる。

【0052】実施例 2

上記実施例1とは別に、No. 19～45に係るポリアミド・ゴム複合体を作製し、その各々について、接合性試験を行なった。

【0053】具体的には、先ず、目的とするポリアミド・ゴム複合体のポリアミド層を与えるポリアミド組成物として、下記表4～表7に示されるように、先の実施例

1 で用いたものと同様なポリアミド組成物 (A), (B), (C) を準備する一方、複合体のゴム層を与えるゴム組成物を、下記表 4~7 に示される各種配合組成に従って、調製、準備した。なお、かかるゴム組成物の調製においては、未架橋ゴム成分として、ヨウ素価がそれぞれ下記表中に示される値のエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合ゴム (EPDM) 乃至は水素添加アクリロニトリル・ブタジエンゴム (H-NBR) を用いた。また、二重結合含有シランとして、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業株式会社製 KBM503) を用いる一方、液状変性ポリブタジエンとして、エポキシ変性ポリブタジエン (ダイセル化学工業株式会社製エポリド PB3600)、マレイン酸変性ポリブタジエン (日本曹達株式会社製 NISSO-PB BN-1015)、又はメタクリル酸変性ポリブタジエン (米国:

RICON RESINS社製 Ricacryl 3500) を使用し、更に加硫剤として有機過酸化物たるジクミルパーオキサイドを用いた。

【0054】次に、上記で準備した各種ポリアミド組成物及びゴム組成物を用いて、その加硫時における加硫条件を $170^{\circ}\text{C} \times 30$ 分とする以外は実施例 1 と同様にし、図 2 の (a) に示される如き形状の No. 19~45 に係るポリアミド・ゴム複合体を作製した。

【0055】そして、かくして得られたポリアミド・ゴム複合体のそれぞれについて、上記実施例 1 と同様な接合性試験を行なって、その結果 (接合力及び破壊状態 [%]) を下記表 4~表 7 に併せ示した。なお、そこにおいて、No. 19~No. 30 のポリアミド・ゴム複合体は、本発明に従って形成されている。

【0056】

〔表4〕

No.		19	20	21	22	23	24	25
ポリアミド組成物		A	B	A	A	A	B	A
ゴ ム 配 合 ハ 重 量 部 分	EPDM	100	100	100	100	100	100	100
	ヨウ素価	12	12	12	12	12	12	12
	二重結合含有シラン	4	4	—	—	—	—	—
	エポキシ変性 ポリブタジエン	—	—	2	5	10	10	—
	マレイン酸変性 ポリブタジエン	—	—	—	—	—	—	10
	有機過酸化物	2	2	2	2	2	2	2
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
	カーボンブラック	50	50	50	50	50	50	50
	パラフィン系 オイル	15	15	15	15	15	15	15
接 合 性 試 験	接合力 〔MPa〕	4.6	4.5	4.4	4.4	4.3	4.3	4.4
	破壊状態 〔%〕	100	100	100	100	100	100	100

【表5】

No.	26	27	28	29	30	31	32
ポリアミド組成物	A	A	A	A	A	A	A
ゴ ム 配 合 ハ 重 量 部 分	EPDM	100	100	—	—	—	100
	ヨウ素価	12	36	—	—	—	12
	H-NBR	—	—	100	100	100	—
	ヨウ素価	—	—	4	11	28	56
	エポキシ変性 ポリブタジエン	—	10	10	10	10	—
	メタクリル酸変性 ポリブタジエン	10	—	—	—	—	—
	有機過酸化物	2	2	2	2	2	2
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
	カーボンブラック	50	50	50	50	50	50
接 合 性 試 験	バラフィン系 オイル	15	15	15	15	15	15
	接合力 [MPa]	4.5	4.0	4.9	5.2	5.1	3.5
	破壊状態 [%]	100	100	100	100	70	0

【0058】

〔表6〕

No.		33	34	35	36	37	38	39
ポリアミド組成物		B	C	C	C	C	C	C
ゴ ム 配 合 入 量 部 分	EPDM	100	100	100	100	100	100	100
	ヨウ素価	12	12	12	12	12	12	12
	二重結合含有シラン	—	4	—	—	—	—	—
	エポキシ変性 ポリブタジエン	—	—	2	5	10	—	—
	マレイン酸変性 ポリブタジエン	—	—	—	—	—	10	—
	メタクリル酸変性 ポリブタジエン	—	—	—	—	—	—	10
	有機過酸化物	2	2	2	2	2	2	2
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
	カーボンブラック	50	50	50	50	50	50	50
	パラフィン系 オイル	15	15	15	15	15	15	15
	接合力 〔MPa〕	0	2.5	1.6	1.8	2.0	1.8	1.5
	破壊状態 〔%〕	0	50	25	30	30	30	25

【0059】

〔表7〕

No.		40	41	42	43	44	45
ポリアミド組成物		C	C	C	C	C	C
ゴ ム 配 合 入 重 量 部 V	EPDM	100	—	—	—	—	100
	ヨウ素価	36	—	—	—	—	12
	H-NBR	—	100	100	100	100	—
	ヨウ素価	—	4	11	28	56	—
	エポキシ変性 ポリブタジエン	10	10	10	10	10	—
	有機過酸化物	2	2	2	2	2	2
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
	カーボンブラック	50	50	50	50	50	50
	パラフィン系 オイル	15	15	15	15	15	15
接 合 性 試 験	接合力 〔MPa〕	1.4	2.8	2.3	2.1	1.1	0
	破壊状態 〔%〕	20	50	30	20	5	0

【0060】上記表4～表7の結果から明らかなように、本発明に従うNo. 19～30のポリアミド・ゴム複合体にあっては、その何れにおいても、ポリアミド層とゴム層とが高い接合力をもって相互に固着され、以てそれら各層が互いに極めて剥離され難いものとなっていることを、認めた。これに対して、No. 31～45に係る

る。

【0061】

【発明の効果】以上の説明より明らかなように、本発明に従うポリアミド・ゴム複合体にあっては、それを構成するポリアミド層とゴム層とが、それらの層間に接着剤が何等介在せしめられていないにも拘らず、優れた接合

り、また、36以下のヨウ素価を持つゴム成分と有機過酸化物は配合されているものの、二重結合含有シラン及び液状変性ポリブタジエンの何れもが配合されていなかったり、或いはまた、ポリアミド層が、無水マレイン酸変性ゴムを全く含まないポリアミド組成物にて形成されているといったところから、それらの何れにあって、本発明例のものに比して、ポリアミド層とゴム層との接合性において劣るものとなっていることが、分か

ムやホース、電化製品用筐体等の各種の分野において、有利に用いられ得るのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従うポリアミド・ゴム複合体の基本的な構成を示す断面説明図である。

【図2】(a)は、実施例において作製したポリアミド・ゴム複合体を示す断面説明図であり、(b)は、(a)に示されるポリアミド・ゴム複合体を、実施例で

31

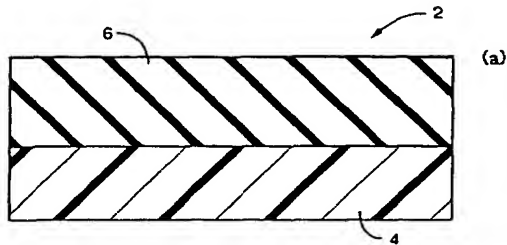
用いた引張試験機のチャックに固定した状態を示す断面
説明図である。

【符号の説明】

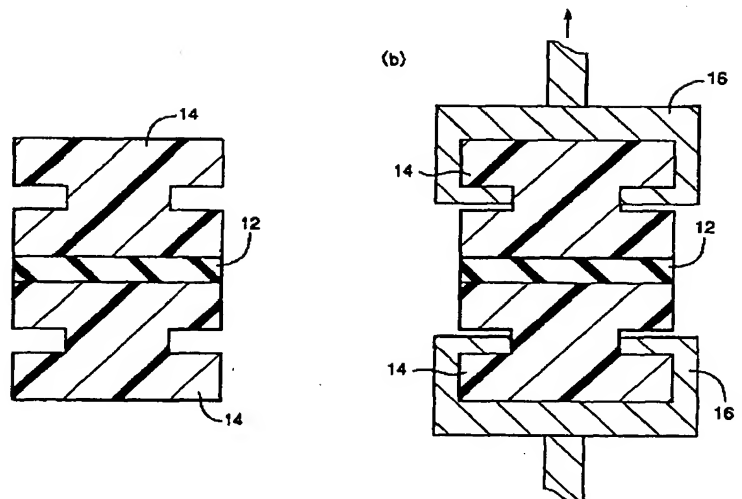
32

- 2 ポリアミド・ゴム複合体
- 4 ポリアミド層
- 6 ゴム層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 弘昭
愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工
業株式会社内
(72)発明者 田口 武彦
愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工
業株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA01B AA36B AH02B AK02B
AK28B AK29B AK33B AK46A
AK48 AK75 AL06B AL07A
AN00A AN00B BA02 GB90
JH02 JK06 YY00A YY00B

